

Production of fatty acid methyl esters from triglycerides and fatty acids, used e.g. as biodiesel, comprises carrying out both reactions simultaneously and continuously in the same reactor to increase gross reaction speed

Patent number: DE19908978
Publication date: 2000-09-21
Inventor: DIMMIG THOMAS [DE]; RADIG WOLFRAM [DE];
HAUPT JENS [DE]; DITTMAR THOMAS [DE]
Applicant: L U T LABOR UND UMWELTTECHNIK [DE]
Classification:
- international: C07C67/02; C07C67/08; C07C69/24; C11C3/10;
C10L1/02
- european: C11C3/10
Application number: DE19991008978 19990302
Priority number(s): DE19991008978 19990302

Abstract of DE19908978

Production of fatty acid methyl esters from triglycerides and fatty acids comprises carrying out both reactions simultaneously and continuously in the same reactor to increase the gross reaction speed.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **E 199 08 978 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 08 978.7
㉔ Anmeldetag: 2. 3. 1999
㉕ Offenlegungstag: 21. 9. 2000

㉖ Int. Cl. 7:
C 07 C 67/02
C 07 C 67/08
C 07 C 69/24
C 11 C 3/10
C 10 L 1/02

DE 199 08 978 A 1

㉗ Anmelder:
L.U.T. Labor- und Umwelttechnik Jena GmbH,
07745 Jena, DE

㉘ Erfinder:
Dimmig, Thomas, Dr., 07745 Jena, DE; Radig,
Wolfram, Dr.rer.nat., 99518 Bad Sulza, DE; Haupt,
Jens, Dr.rer.nat., 07751 Bucha, DE; Dittmar,
Thomas, Dipl.-Chem., 36452 Kaltennordheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren

㉚ Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dessen Hilfe gleichzeitig die Veresterung von freien Fettsäuren und die Umesterung von Triglyceriden zu Methylestern bei Normaldruck und Temperaturen von 59°C bis 89°C vorgenommen wird. Sie betrifft weiterhin die Ausgestaltung des Verfahrens zur Steigerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Methylesters gegenüber der getrennten Reaktionsführung sowie die Prinzipien der Zuführung um Umwälzung der Reaktionsmischung.

Das Verfahren wird in einer kontinuierlich betriebenen Kaskade aus Rühr- und Absetzbehältern in Gegenwart starker nichtoxidierend wirkender Säuren als Katalysator, wie z. B. Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfonsäuren ausgeführt.

DE 199 08 978 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dessen Hilfe gleichzeitig die Veresterung von Fettsäuren und die Umesterung von Triglyceriden zu Methylestern durchgeführt wird. Sie betrifft weiterhin die Ausgestaltung des Verfahrens zur Steigerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Methylesters gegenüber der getrennten Reaktionsführung.

Es ist bekannt, daß die Herstellung von Methylestern durch Umesterung von Pflanzenölen mit dem Ziel der Anwendung als Biodiesel nur mit preisgünstigen Pflanzenölen wirtschaftlich möglich ist. Als Ausweg wurde der Einsatz von triglyceridischen Regenerat-Fetten (z. B. Fritierfette) vorgeschlagen. Dieser Ansatz hat jedoch aufgrund der geringen Marktverfügbarkeit geeigneter Regenerat-Fette nur begrenzte Wirksamkeit. Als stoffliche Komponente sind jedoch Regenerat-Fette verfügbar, die aufgrund ihrer Vorgeschichte einen beträchtlichen Anteil freier Fettsäuren (bis hin zur nahezu reinen Fettsäure) enthalten und daher nicht auf klassischem alkalischen Wege zum Methylester verarbeitet werden können.

Es ist bekannt, daß es sich bei Veresterungsreaktionen zwischen Fettsäuren und Alkoholen um typische Gleichgewichtsreaktionen handelt so daß nur durch Störung des Gleichgewichts ein befriedigender Reaktionsumsatz erreicht werden kann. Im allgemeinen wird hierfür die Entfernung des gebildeten Reaktionswassers (CD Römpp Chemielexikon, Suchwort "Ester", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1995; Organikum S. 499, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1977) genutzt, das allerdings in der Technik nur bei längerkeittigen Alkoholen durch Destillation effektiv abtrennbar ist, während unter Laborbedingungen typischerweise azeotrop destilliert wird. Eine kontinuierliche Betriebsweise im technischen Maßstab ist beim Einsatz von Methanol als Reaktionspartner aufgrund der Siedepunktverhältnisse nahezu unmöglich.

Die Verarbeitung derartiger Einsatzstoffe erfordert daher mindestens einen sauren Reaktionsschritt, um die Fettsäuren in eine für die Weiterverarbeitung geeignete Form zu überführen.

Technische Lösungen mit einem sauer katalysierten Vorreaktionsschritt wurden insbesondere für die Verarbeitung von partiell hydrolysierten Pflanzenölen z. B. in AU 8 943 519 oder DE 35 01 761 unter Verwendung von Ionenaustauschern erarbeitet. Verfahrensschritte mit saurer Katalyse an Ionenaustauschern mit dem Ziel der Endreinigung von Estern werden in FR 8 811 151 beschrieben. Weitere Lösungen mit Hilfe einer der eigentlichen Umesterung vorgeschalteten sauren Vorveresterung sind in DE 33 19 590 A1 und DE 34 44 893 offenbart. Hierbei werden zur Erhöhung des Reaktionsumsatzes entweder Schleppmittel eingesetzt oder eine Rückextraktion der vorveresterten Reaktionsprodukte mit einer Glycerin-Methanol-Mischung vorgenommen. Mit dem Ziel der Erzeugung von Kraftstoffen für hochverdichtende Selbstentzündungsmotoren wird in DE 44 43 549 der Weg zur Erzeugung eines Butylestergemischs aus Rapsöl unter saurer Katalyse mit p-Toluensulfonsäure beschrieben. Zum Erreichen eines befriedigenden Reaktionsumsatzes wird als Schleppmittel für das Reaktionswasser n-Hexan eingesetzt.

Die bekannten technischen Lösungen zur Verarbeitung fettsäurehaltiger Einsatzstoffe sind daher aus technisch-ökonomischen Gründen auf die Umwandlung von nur geringen Anteilen freier Fettsäuren konzentriert oder haben Spezialkraftstoffe im oberen Preissegment zum Gegenstand.

Für die Verarbeitung von stärker fettsäurehaltigen Produkten wurde mit Hilfe eines durchgängig sauer katalysierten Verfahrens (DE 196 20 523 C1) ein Ausweg aufgezeigt, indem die Reaktion durch nacheinander geschaltete kontinuierliche Veresterung der Fettsäuren zu Partialglyceriden und deren nachträglicher vollständiger Umesterung gemeinsam mit Pflanzenölen vorgenommen wird.

Obwohl auf diese Weise durch die konsequente Nutzung des sauren Katalysators in beiden Reaktionsschritten sowohl stoffwirtschaftlich als auch verfahrenstechnisch eine vertretbare Lösung gefunden wurde, ergibt sich ein beträchtlicher apparativer Aufwand. Dieser ist nicht zuletzt auf die zur Entfernung des Reaktionswassers in der Veresterung erforderlichen Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

Der Einsatz von Pflanzenölen als hauptsächlicher Einsatzstoff für die Erzeugung von Biodiesel ist zunehmend immer weniger ökonomisch vertretbar. Als Alternative bieten sich regenerierte Altfette (wie z. B. nach DE 42 12 456 erzeugt) an, die jedoch beträchtliche Anteile freier Fettsäuren enthalten und daher nach den bekannten Verfahren nicht effektiv verarbeitet werden können.

Nachteilig wirken sich hierbei auch die deutlichen Mengen an Wasser aus, die üblicherweise auch bei guter Aufbereitungstechnologie der Altfette im Edukt verbleiben. Erschwerend wirkt sich die Tatsache aus, daß unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen sauer katalysierte Umesterungen langsamer als alkalisch katalysierte verlaufen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zu entwickeln, das einerseits den Einsatz hoch fettsäurehaltiger Edukte zuläßt und andererseits mit einem Minimum an verfahrenstechnischen Schritten auskommt. Weiterhin soll der Einsatz von Hilfsstoffen, wie z. B. Schleppmittel, zusätzliche Extraktionsmittel o. ä. ausgeschlossen werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist zu steigern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Fettsäuremethylester sowohl aus Triglyceriden als auch aus Fettsäuren durch eine in gemeinsamen Apparaten durchgeführte kontinuierliche Reaktion erzeugt werden. Durch die Gestaltung der Verfahrensschritte, der Apparate und der Prozeßgrößen wird erreicht, daß ein nahezu vollständiger Reaktionsumsatz bei kurzen mittleren Verweilzeiten eintritt.

Die Erfindung soll nachstehend anhand der schematischen Zeichnung näher erläutert werden. Fig. 1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau ohne Berücksichtigung der zur Sensorik und Steuerung notwendigen Zusatzeinheiten. Sich wiederholende Komponenten sind nicht dargestellt.

Das Verfahren ist durch die Anwendung einer Kaskade aus Rühr- und Absetzbehältern gekennzeichnet (Fig. 1), wobei dem jeweiligen Rührbehälter 1 die aus den Reaktanden Pflanzenöl (#E101), Altfett (#E102), Methanol (#E201) und dem Katalysator (#E301) bestehende Reaktionsmischung über einem Vormischer 3 oder auch durch Vermischung in der Zuleitung zugeführt wird. Der Rührbehälter 1 enthält ein Rührorgan 2. Zur Verhinderung von Phasendiskriminierungen infolge der nur begrenzten Mischbarkeit der Reaktanden bestehen zwei in der Fig. 1 schematisch dargestellte Zusatzkreisläufe 4 (Verhinderung des Absetzens glycerinhaltiger Phasen) bzw. 5 (Verhinderung der Ausscheidung methanolreicher

Phasen), die die Substanzen aus den jeweiligen potentiellen Ausscheidungsbereichen in die Zone höchster Turbulenz zurückfördern. Die Reaktionsmischung wird in den Abscheider 6 überführt, in dem sich eine spezifisch schwerere Glycerinphase abscheidet. Die teilumgesetzte Oberphase wird gemeinsam mit weiterem Methanol und Katalysator einem nachfolgenden Rührbehälter 7 zugeführt, in dem ein weiterer Reaktionsumsatz stattfindet. Die technische Ausgestaltung dieses Rührbehälters und ggf. weiterer erfolgt analog zum Rührbehälter 1. Im nachgeschalteten Abscheider 8 wird erneut spezifisch schwerere Glycerinphase aus der Reaktionsmischung ausgeschieden. Der beschriebene Vorgang wird erforderlichenfalls mit weiteren Rührbehälter-/Abscheiderkombinationen wiederholt. Letzlich wird eine methylesterreiche Phase #Z101 mit einem zur Einhaltung der gängigen Normen und Richtlinien notwendigen Reaktionsumsatz und eine glycerinreiche Phase #Z201 erzeugt, ohne daß zusätzliche Schleppmittel oder andere externe Maßnahmen zur Gleichgewichtsverschiebung erforderlich sind.

Dieser Effekt wird erreicht, indem geeignete Mengenverhältnisse an Triglyceriden und freien Fettsäuren gemeinsam zur Reaktion kommen, wodurch zum einen eine auffallende Beschleunigung der Reaktion im Vergleich zur ausschließlichen Verarbeitung von Pflanzenölen, eine verbesserte Abtrennung von Glycerin und Reaktionswasser sowie eine gründliche Ausscheidung des Katalysators erreicht wird. Durch die hohen Reaktionsumsätze je Reaktorstufe kann die Reaktion mit nur geringem effektiven Methanolüberschuß unter Normaldruck bei Temperaturen bis ca. 1 K unter dem scheinbaren Siedepunkt der Reaktionsmischung bei Temperaturen von 59°C bis 89°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 75°C bis 85°C erfolgen.

Als Katalysator wird eine starke organische nichtoxidierend wirkende Säure eingesetzt. Als besonders effektiv für die Gesamtgestaltung des Verfahrens erweisen sich hierbei wenig oberflächenaktive Sulfonsäuren vom Typ $R-SO_3H$, wobei R für Alkyl, Aryl oder Alkylarylsubstitution steht. Bevorzugt werden p-Toluensulfonsäure, Xylensulfonsäuren bzw. deren Isomerengemische oder die Hydrate bzw. die Schwefelsäureaddukte der genannten Sulfonsäuren eingesetzt.

Die Erfindung soll nachstehend anhand folgender Beispiele näher erläutert werden.

1. Ausführungsbeispiel

In einer Technikumsanlage werden kaltgepresstes und entschleimtes Rapsöl sowie ein aus der Skimmerabscheidung von Kläranlagen gewonnenes Regenerat-Fett zur Herstellung von Methylestern eingesetzt. Das Regenerat-Fett weist einen Fettsäureanteil von ca. 75% auf.

Die Anlage besteht aus 3 kontinuierlichen Rührkessel/Abscheider-Einheiten und verarbeitet ca. 5 kg/h fett-/fettsäurehaltigen Einsatzstoff bei Normaldruck. Alle Einsatzstoffe werden mit Hilfe eines statischen Mischers vorgemischt der Reaktion zugeführt. Aus dem oberen Bereich der Rührkessel erfolgt mit Hilfe eines Strahlsaugers die Entnahme von Reaktionsmischung und die Aufgabe in den Bereich der höchsten Rührerturbulenz. Auf eine Rückführung aus dem Bodenbereich wird bei der Technikumsanordnung verzichtet. Als Katalysator wird ein Xylensulfonsäuregemisch als Schwefelsäure-Addukt eingesetzt. Die Temperaturen in den 3 Reaktionsstufen werden wie folgt eingestellt:

1. Rührkessel/Abscheidereinheit	76 °C
2. Rührkessel/Abscheidereinheit	79 °C
3. Rührkessel/Abscheidereinheit	80 °C

In bezug auf den zu erwartenden Reaktionsumsatz wurden folgende Dosierungen von Methanol und Katalysator vorgenommen:

Reaktionsstufe	Methanolstrom in kg/h	Katalysatorstrom in kg/h
1	2,13	0,39
2	1,07	0,19
3	0,51	0,085

Betriebsmäßig stellt sich in der Reaktionskaskade eine mittlere Verweilzeit von 3 h im jeweiligen Rührreaktor ein. Zu Prüfzwecken wurde diese auf 55 min verringert. Unter diesen Bedingungen wurden die nachfolgenden Abhängigkeiten des in der ersten Reaktionsstufe erreichbaren mittleren Umsatzes von der Rezeptur der Einsatzstoffe aufgenommen:

Anteil freier Fettsäure im Einsatzgemisch	Mittlerer Umsatz
0 %	18,2 %
10,3 %	35,5 %
33,1 %	43,5 %
66,9 %	87,0 %

Die auf diese Weise nachgewiesene Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist damit größer als bei der getrennten Reaktion von Triglyceriden und Fettsäuren. Zusätzlich durchgeführte analytische Untersuchungen belegen, daß nach Beendigung

der Reaktion in der 3. Reaktionsstufe praktisch der gesamte Katalysator (> 99,7%) aus der Methylesterphase ausgeschieden ist. Als ein besonderer Vorteil der Reaktionsführung ist zu werten, daß die Methylesterphase keine nachweisbaren Mengen an Partialglyceriden enthält.

2. Ausführungsbeispiel

Die erste Reaktionsstufe einer konventionellen kontinuierlichen alkalisch katalysierten Biodieselanlage wird zu Versuchszwecken wie folgt umgestaltet:

Mit Hilfe einer externen Pumpe werden aus dem oberen und dem unteren Bereich des Rührkessels das 3,5fache des Durchsatzes der Reaktionsstufe entnommen und gemeinsam mit dem Einsatzstoffgemisch nach Durchfließen einer ca. 2 m langen Rohrleitung im Bereich der höchsten Turbulenz eingespeist. Der untere Ausfluß des nachfolgenden Abscheiders wird von der bisherigen Anlage getrennt aufgefangen.

Zum Einsatz kommt ein Gemisch aus triglyceridischem Palmöl und Rapsölhydrolysaten ("Rapsölfettsäure") mit einem Fettsäureanteil bis zu 85%.

Die Anlage besteht aus weiteren 2 kontinuierlichen Rührkessel/Abscheider-Einheiten, die jedoch hier nicht weiter betrachtet werden. Der Durchsatz beträgt 4955 kg/h fett-/fettsäurehaltiger Einsatzstoff bei Normaldruck. Als Katalysator wird eine technische p-Toluensulfonsäure in methanolischer Lösung eingesetzt. Die Katalysatorlösung enthält ca. 3% Hydratwasser. Die Temperatur in der 1. Reaktionsstufe wird wie folgt eingestellt:

1. Rührkessel/Abscheidereinheit	71 °C
---------------------------------	-------

In bezug auf den zu erwartenden Reaktionsumsatz wurden folgende Dosierungen von Methanol und Katalysator vorgenommen:

Reaktionsstufe	Methanolstrom in kg/h	Katalysatorstrom in kg/h, bezogen auf p-Toluensulfonsäure
1	610	207,5

Es wurde mit einer mittleren Verweilzeit von 2,7 h gearbeitet. Unter diesen Bedingungen wurden die nachfolgenden Abhängigkeiten des in der ersten Reaktionsstufe erreichbaren mittlerer Umsatzes von der Rezeptur der Einsatzstoffe aufgenommen:

Anteil freier Fettsäure im Einsatzgemisch	Mittlerer Umsatz
10,9 %	48,1 %
20,2 %	55,3 %
63,7 %	73,5 %
73,5 %	83,4 %

Auch bei diesem Beispiel der Reaktionsführung wird eine Steigerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gegenüber der getrennten Ausführung von Ver- und Umesterung nachgewiesen. Eine nähere Untersuchung der Eigenschaften des Reaktionsproduktes (Methylesterphase) nach dem 1. Abscheider zeigte, daß der Katalysator weitestgehend ausgeschieden ist, so daß sich lediglich ein Mehrverbrauch von ca. 0,8% des alkalischen Katalysators in der 2. Reaktionsstufe der zur Durchführung des Tests benutzten konventionellen Biodieselanlage ergibt. Dennoch können die weiteren Vorteile der erfindungsgemäßen Prozeßführung nur mit der durchgängigen Anwendung des dargestellten Prinzips über alle Reaktionsstufen hinweg erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren, **dadurch gekennzeichnet**, daß beide Reaktionen zur Erhöhung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig kontinuierlich in gemeinsamen Reaktionsapparaten durchgeführt werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einer Kaskade von Rühr- und Absetzbehältern, vorzugsweise bestehend aus jeweils 3 Rühr- und Absetzbehältern unter Normaldruck bei Temperaturen von 59°C bis 89°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 75°C bis 85°C bzw. bei 1 K unterhalb des scheinbaren Siedepunktes der Reaktionsmischung in Gegenwart einer starken organischen nichtoxidierend wirkenden Säure als Katalysator ausgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren wenig oberflächenaktive Sulfonsäuren vom Typ R-SO₃H, wobei R für Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsubstitution steht, bevorzugt jedoch p-Toluensulfonsäure und Xylensulfonsäuren

bzw. deren Isomerengemische oder die Hydrate bzw. die Schwefelsäure-Addukte der genannten Sulfonsäuren zum Einsatz kommen.

4. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung den Rühr-Reaktoren in homogener Form zugeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß am Rühr-Reaktor ein zusätzlicher Kreislauf besteht, der einer Entmischung der Reaktanden entgegenwirkt und Substanz vom oberen und/oder unteren Bereich des Reaktors in die Zone höchster Turbulenz fördert.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

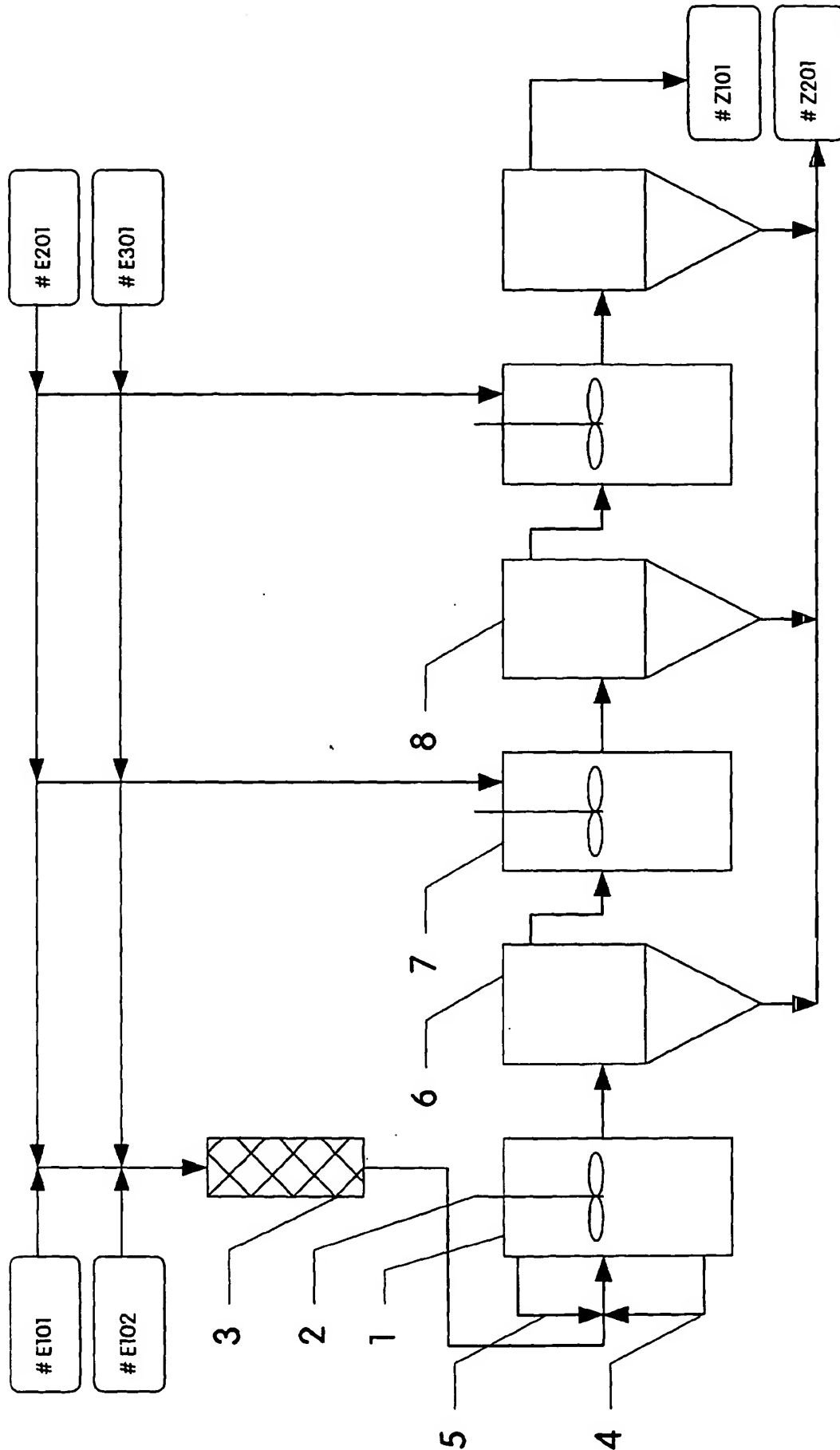


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.